

(51)Int.Cl.*

B 0 1 J 23/652
 B 0 1 D 53/94
 B 0 1 J 23/58
 F 0 1 N 3/02
 3/10

識別記号

3 2 1

F I

B 0 1 J 23/58
 F 0 1 N 3/02
 3/10
 3/24
 3/28

テマコード(参考)

A 3 G 0 9 0
 3 2 1 A 3 G 0 9 1
 A 4 D 0 4 8
 E 4 G 0 6 9
 3 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全7頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2000-227577(P2000-227577)

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(22)出願日

平成12年7月24日(2000.7.24)

(72)発明者 竹島 伸一

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 山下 哲也

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74)代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

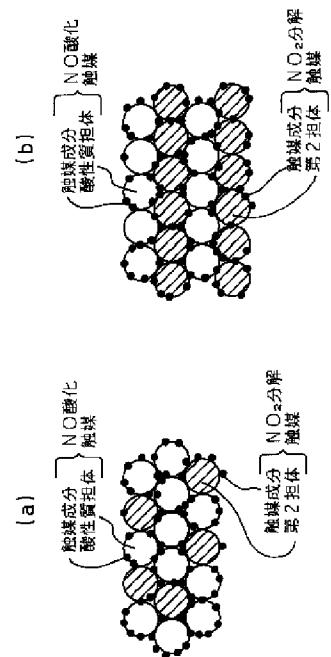
(54)【発明の名称】 パティキュレート浄化触媒

(57)【要約】

【課題】 ディーゼル車のパティキュレートフィルタ上に捕集されたパティキュレートを従来よりも格段に低い温度で容易に燃焼させることができるパティキュレート燃焼触媒を提供する。

【解決手段】 触媒成分が酸性質の第1担体に担持されてなるNO酸化触媒、及び触媒成分が第2担体に担持されてなるNO₂分解触媒を含んでなることを特徴とするパティキュレート燃焼触媒である。好ましくは、NO酸化触媒は、白金等の貴金属がタンゲステン酸/ジルコニアのような酸性質の第1担体に担持されてなり、NO₂分解触媒は、遷移金属の群から選択された触媒成分が、チタニア等の第2担体に担持されてなり、あるいは、NO₂分解触媒は、アルカリ金属とアルカリ土類から選択された少なくとも1種の金属と、白金等の貴金属がチタニア等の第2担体に担持されてなる。

図2



コート層内部構造模式図

【特許請求の範囲】

【請求項1】触媒成分が酸性質の第1担体に担持されてなるNO酸化触媒、及び触媒成分が第2担体に担持されてなるNO₂分解触媒、を含んでなることを特徴とするパティキュレート燃焼触媒。

【請求項2】前記NO酸化触媒が、白金、金、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、及びこれらの混合物からなる群より選択された触媒成分が、シリカ、シリカーアルミナ、SiO₂ / Al₂O₃比が40以上のゼオライト、タンクスチタン酸/ジルコニア、アンチモン酸/アルミナ、及びこれらの混合物からなる群より選択された酸性質の第1担体に担持されてなる請求項1に記載のパティキュレート燃焼触媒。

【請求項3】前記NO₂分解触媒が、遷移金属の群から選択された触媒成分が、チタニア、ジルコニア、チタニアージルコニア、アルミナ、シリカ、及びこれらの混合物からなる群より選択された第2担体に担持されてなる請求項1又は2に記載のパティキュレート燃焼触媒。

【請求項4】前記NO₂分解触媒が、アルカリ金属とアルカリ土類から選択された少なくとも1種の金属と、白金、金、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、及びこれらの混合物からなる群より選択された触媒成分が、チタニア、ジルコニア、チタニアーゼルコニア、アルミナ、シリカ、及びこれらの混合物からなる群より選択された第2担体に担持されてなる請求項1又は2に記載のパティキュレート燃焼触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガスに含まれるスズ状のパティキュレート（炭素質微粒子）を燃焼除去するための触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】ディーゼル機関から排出する排気ガスは、パティキュレートを含んでおり、局所大気汚染の主な原因の1つである。このパティキュレートの排出量の削減は、環境問題において早期に解決すべき重要な課題の1つとされている。

【0003】このパティキュレートの排出量の削減のため、ディーゼル機関の排気通路内にパティキュレートフィルタを配置して排気ガス中のパティキュレートを一旦捕集し、この捕集されたパティキュレートを着火・燃焼させる方式が鋭意検討されている。ところが、パティキュレートフィルタ上に捕集されたパティキュレートは、約600°C以上の高温にならないと着火せず、これに対して、ディーゼル機関の排気ガス温度は、通常600°Cよりもかなり低く、したがって、排気ガスの流れの中でパティキュレートを燃焼除去するには、パティキュレートの着火温度を低くする必要がある。

【0004】ところで、従来より、パティキュレートフ

ィルタ上に触媒を担持すればパティキュレートの着火温度が低下することが知られており、例えば、特公平7-106290号公報に、パティキュレートフィルタ上に白金族金属及びアルカリ土類金属酸化物の混合物を担持させたパティキュレートフィルタが開示されている。このパティキュレートフィルタでは、約350°C~400°Cの比較的の低温でパティキュレートが着火され、次いで連続的に燃焼せしめられる。

【0005】

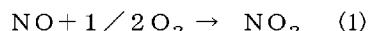
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ディーゼル機関の実運転下の排気ガス温度は、350°Cを下回る場合が多く、かかる約350°C~400°Cの着火温度では、パティキュレートが完全には燃焼除去されず、フィルタを通過する排気ガスの圧力損失が高くなり、燃費低下ひいては運転不能の障害が生じる。さらに、多量に残存したパティキュレートが一度に燃焼すると、約800°Cを上回る温度でパティキュレートフィルタが曝され、パティキュレートフィルタが早期に劣化するという問題が生じる。

【0006】したがって、本発明は、パティキュレートフィルタ上に捕集されたパティキュレートを従来よりも格段に低い温度で容易に酸化させることができるパティキュレート浄化触媒を提供することを目的とする。

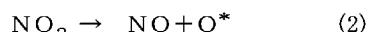
【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的は、触媒成分が酸性質の第1担体に担持されてなるNO酸化触媒、及び触媒成分が第2担体に担持されてなるNO₂分解触媒、を含んでなることを特徴とするパティキュレート浄化触媒によって達成される。即ち、本発明は、NO酸化触媒とNO₂分解触媒が共存する触媒であって、NO酸化とNO₂分解の双方の触媒作用が組み合わされてパティキュレートの酸化を促進する触媒である。

【0008】本発明の触媒の作用機構は、次のように考えられる。NO酸化触媒は次の反応を促進する。



NO₂分解触媒は次の反応を促進し、活性酸素(O^{*})を放出する。



この活性酸素は、パティキュレートを酸化する活性が極めて高い。

【0009】ここで、活性酸素は、下記のO₂解離反応によっても生じる。



しかし、この(3)式の反応速度は、約300°Cを下回る温度では上記(2)式の反応速度に比較して格段に小さい。したがって、ディーゼル機関の排気ガス中のNOはO₂に比べて微少濃度であるものの、上記(1)と(2)の反応を促進することが、パティキュレートの燃焼を促進するのに効果的である。

【0010】本発明の白金等の触媒成分が酸性質担体に

担持されて構成されるNO酸化触媒は、上記(1)の反応を著しく促進させることができる。この理由は、触媒成分が酸性質担体の上に存在するためであり、即ち、酸性質担体の作用により白金等の触媒成分が酸性条件に曝されるため、酸化されて生じた酸性のNO₂が、触媒成分から脱離することが容易なためと考えられる。

【0011】したがって、NO酸化触媒から反応(1)によって多量のNO₂が供給され、次いでNO₂分解触媒触媒が反応(2)によってNO₂から活性酸素を生成させることで、排気ガスの含まれるNOから効率的に多量の活性酸素を供給することができ、約300°Cを下回る排気ガス温度であっても、パティキュレートを高い速度で酸化することが可能となる。

【0012】なお、本発明者は、パティキュレートの酸化機構について次のように考える。パティキュレートの構造は、平面六角形のグラファイト構造であり、この端の部分は炭素結合数が減少するため、結合のπ電子密度が平面部分よりも高くなる。このため、親電子性の活性酸素O*は、電子密度の高い部分に引き寄せられて炭素結合を攻撃し、酸化していくものと考えられる。即ち、グラファイト構造を有するパティキュレートは、本質的に親電子性の活性酸素による酸化を受けやすく、したがって、活性酸素を多量に生成することが低温でのパティキュレート酸化を促進するものと考えられる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明のパティキュレート浄化触媒の一方を構成するNO酸化触媒は、酸性質の担体の上に、白金、金、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム等のNO酸化性能を有する触媒成分が担持されてなる。この酸性質担体には、シリカ、シリカーアルミナ、及びSiO₂/Al₂O₃比が40以上のゼオライトのような均一成分の粒子からなる粉末が挙げられる。

【0014】また、この酸性質担体は、ジルコニアやアルミナのような弱酸性又は両性の粒子に酸性物質のタンゲステン酸やアンチモン酸を被覆等によって担持したタンゲステン酸/ジルコニア、アンチモン酸/アルミナ等であることもできる。これらは、例えば、タンゲステン酸の前駆体のメタタンゲステン酸アンモニウム水溶液やアンチモン酸の前駆体の硫酸アンチモン水溶液に、ジルコニアやアルミナを浸し、蒸発乾固させた後焼成することによって得ることができる。そして、このような酸性質担体上に、白金等の触媒成分を、蒸発乾固法、沈殿法、吸着法、イオン交換法、還元析出法等によって担持することができる。

【0015】本発明のパティキュレート浄化触媒の他方を構成するNO₂分解触媒は、触媒成分が第2担体に担持されてなる。この触媒成分は、遷移金属の群から任意に選択されることができ、鉄、マンガン、コバルト、銅、ニッケル、バナジウム、イットリウム、亜鉛、ニオブ、モリブデン等が挙げられる。また、NO₂分解触媒

の触媒成分は、アルカリ金属とアルカリ土類金属から選択された少なくとも1種の金属であることができ、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等から任意に選択されることがある。

【0016】ここで、NO₂分解触媒の触媒成分としてアルカリ金属又はアルカリ土類金属を使用する場合、白金、金、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、及びこれらの混合物からなる群より選択された貴金属が併せて担持されることより、NO₂分解が一層促進されることが見出されている。NO₂分解触媒の触媒成分が担持される第2担体は、特に限定する必要はないが、好ましくは、チタニア、ジルコニア、チタニアージルコニア、アルミナ、シリカ等の弱酸性又は両性のものから選択される。

【0017】NO₂分解触媒の触媒成分を第2担体に担持するには、NO酸化触媒と同様に、例えば、触媒成分の溶液を用い、蒸発乾固法、沈殿法、吸着法、イオン交換法、還元析出法によって行うことができる。

【0018】本発明のパティキュレート浄化触媒を構成する成分の割合としては、限定されるものではないが、重量割合で、NO酸化触媒/NO₂分解触媒の比は1/6~6/1、好ましくは1/3~3/1である。また、NO酸化触媒に含まれる触媒成分は、酸性質担体の100質量部あたり0.5~10質量部が好ましく、より好ましくは1.5~3質量部である。また、NO₂分解触媒に含まれる触媒成分は、第2担体の100質量部あたり1~40質量部が好ましく、より好ましくは2~10質量部である。

【0019】こうした本発明のパティキュレート酸化触媒は、パティキュレートフィルタ上に担持され、パティキュレートフィルタ上に捕集されたパティキュレートの連続的酸化を促進することができる。このパティキュレートフィルタは、例えば、コーニュライト製のモノリスフィルタであることができ、図1に本発明の触媒が使用される態様を示している。

【0020】この態様において、本発明のNO酸化触媒とNO₂分解触媒は、モノリスフィルタの壁柱を被覆するコート層として存在する。このコート層の中で、NO酸化触媒とNO₂分解触媒は、図2(a)に示したように、ランダムに混在した状態で存在することができ、あるいは、図2(b)に示したように、それぞれが層を形成した状態で存在することもできる。

【0021】

【実施例】-NO酸化性能の担体による効果-
担体として、タンゲステン酸/ジルコニア(WO₃/ZrO₂)、シリカ、シリカーアルミナ、MFI型ゼオライト(SiO₂/Al₂O₃=40)、脱アルミY型ゼオライト(SiO₂/Al₂O₃=200)、γ-アル

ミナ、ジルコニア、Ba/ γ -アルミナを用意し、それぞれの担体をモノリス基材にコーティングした後、ジニトロンジアンミンPt溶液で担体を含浸し、乾燥・仮焼成の後、650°Cで1時間焼成し、それぞれの担体にモノリス基材1リットルあたり2gのPtを担持した触媒を得た。

【0022】ここで、WO₃/ZrO₂は下記の実施例1の方法により作成したNO酸化触媒の担体である。ま

た、Ba/ γ -アルミナは比較例1の方法により作成した担体である。これらの触媒に、下記の組成のガスを流し、200°Cと250°Cのガス温度におけるNO→NO₂の酸化率を測定した。その結果を表1に示す。

ガス組成: NO 250 ppm + SO₂ 1 ppm + H₂O 5% + CO₂ 6% + O₂ 6% (残余:窒素)

【0023】

【表1】

表1. NO酸化性能の比較

触媒担体	NO酸化率(%)	
	200°C	250°C
WO ₃ /ZrO ₂	6.4	9.3
シリカ	4.5	9.2
シリカーアルミナ	3.4	9.2
MF1ゼオライト	6.6	9.2
Y型ゼオライト	6.2	9.3
γ-アルミナ	1.5	9.0
ジルコニア	1.7	9.0
Ba/γ-アルミナ	8.5	2.0

触媒成分: Pt 2g/1Lモノリス

【0024】表1に示した結果より、酸性質担体のWO₃/ZrO₂、シリカ、シリカーアルミナ、MF1型ゼオライト、脱アルミY型ゼオライトは、γ-アルミナ(両性)、ジルコニア(弱酸性)、Ba/γ-アルミナ(塩基性)に比較して、200°CにおけるNO酸化率が顕著に高いことが分かる。ここで、Ba/γ-アルミナのNO酸化率が極めて低い理由は、塩基性のBaがPtの酸化能を阻害するためと考えられる。

【0025】実施例1

水酸化ジルコニウム粉末91質量部にWO₃換算濃度で50質量%のメタタングステン酸アンモニウム水溶液を20質量部加え、混合した後、終夜にわたって80°Cで乾燥し、次いで650°Cで2時間焼成して、タングステン酸/ジルコニア(WO₃/ZrO₂)粉末を得た。一方、γ-アルミナ粉末100質量部に、40質量%の酢酸バリウム水溶液85質量部を加え、混合した後、終夜にわたって80°Cで乾燥し、次いで500°Cで1時間焼成して、Ba/γ-アルミナ粉末を得た。

【0026】これらのWO₃/ZrO₂粉末100質量部、Ba/γ-アルミナ粉末100質量部に、濃度40質量%の硝酸アルミニウム溶液60質量部、セリアージルコニア粉末40質量部、及び水200質量部を添加し、8時間にわたってボールミル中で混合した。得られたスラリーをモノリス基材上に塗布し、乾燥した後、650°Cで1時間にわたって焼成し、モノリス基材上にWO₃/ZrO₂粉末とBa/γ-アルミナ粉末を含む層を形成した。次いで、この層にジニトロンジアンミンPt水溶液を含浸し、さらに、硝酸Rh水溶液を含浸して、500°Cで1時間にわたって焼成し、モノリス基材1リットルあたり2gのPtと0.1gのRhを担持した本発明の触媒を得た。

【0027】実施例2

実施例1と同様にしてWO₃/ZrO₂粉末を得た。一方、γ-アルミナ粉末100質量部に対してFeとして5質量部を含浸した後、終夜にわたって80°Cで乾燥し、次いで500°Cで1時間焼成して、Fe/γ-アルミナ粉末を得た。これらのWO₃/ZrO₂粉末100質量部、Fe/γ-アルミナ粉末100質量部に、実施例1と同様にして、硝酸アルミニウム溶液60質量部、セリアージルコニア粉末40質量部、及び水200質量部を添加し、8時間にわたってボールミル中で混合した。

【0028】得られたスラリーをモノリス基材上に塗布し、乾燥した後、650°Cで1時間にわたって焼成し、モノリス基材上にWO₃/ZrO₂粉末とFe/γ-アルミナ粉末を含む層を形成した。次いで、実施例1と同様にして、ジニトロンジアンミンPt水溶液と硝酸Rh水溶液を含浸して、500°Cで1時間にわたって焼成し、モノリス基材1リットルあたり2gのPtと0.1gのRhを担持した本発明の触媒を得た。

【0029】比較例1

γ-アルミナ粉末100質量部に、40質量%の酢酸バリウム水溶液85質量部を加え、混合した後、終夜にわたって80°Cで乾燥し、次いで500°Cで1時間焼成して、Ba/γ-アルミナ粉末を得た。このBa/γ-アルミナ粉末100質量部に、濃度40質量%の硝酸アルミニウム溶液30質量部、セリアージルコニア粉末20質量部、及び水100質量部を添加し、8時間にわたってボールミル中で混合した。得られたスラリーをモノリス基材上に塗布し、乾燥した後、650°Cで1時間にわたって焼成し、Ba/γ-アルミナ粉末を含む層を形成した。

【0030】次いで、この層にジニトロンジアンミンPt水溶液を含浸し、さらに、硝酸Rh水溶液を含浸して、500°Cで1時間にわたって焼成し、モノリス基材1リットルあたり2gのPtと0.1gのRhを担持した比較例の触媒を得た。

【0031】比較例2

シリカ粉末100質量部に、濃度40質量%の硝酸アルミニウム溶液30質量部、セリアージルコニア粉末20質量部、及び水100質量部を添加し、8時間にわたってボールミル中で混合した。得られたスラリーをモノリス基材上に塗布し、乾燥した後、650°Cで1時間にわたって焼成し、シリカ粉末を含む層を形成した。

【0032】次いで、この層にジニトロンジアンミンPt水溶液を含浸し、さらに、硝酸Rh水溶液を含浸して、500°Cで1時間にわたって焼成し、モノリス基材1リットルあたり2gのPtと0.1gのRhを担持した比較例の触媒を得た。なお、この酸性質担体シリカの上にPtとRhが担持された触媒は、NO酸化によるN

O₂生成を上流側で行い、下流側でパティキュレートを燃焼させる方式を比較試験するためのものである。

【0033】-NO₂分解性能の比較-

上記の実施例1～2と比較例1～2の触媒についてNO₂がNOに分解される割合を、ディーゼルエンジンの排気ガスを用いて測定した。運転条件は、リーン（空燃比=3.0）とリッチ（空燃比=1.4）をそれぞれ30秒間と1秒間の時間で繰り返す条件とし、NO₂分解率はリーン条件下の下記排気ガス組成で測定した。その結果を表2に示す。ここで、比較例2の触媒は、その触媒の下流にパティキュレートが堆積したモノリスフィルタ（触媒なし）を設けて、そのモノリスフィルタの出口でNO₂分解率を測定した。

ガス組成：NO 250 ppm + SO₂ 1 ppm + H₂O 5% + CO₂ 6% + O₂ 6%（残余：窒素）

【0034】

【表2】

表2. NO₂分解性能の比較

触媒	NO ₂ 分解触媒	NO ₂ 分解率(%)	
		200°C	250°C
実施例1	Pt/WO ₃ /ZrO ₂	Pt/Ba/γ-アルミナ	8.5
実施例2	Pt/WO ₃ /ZrO ₂	Fe/γ-アルミナ	8.8
比較例1	Pt/Ba/γ-アルミナ	7.8	8.8
比較例2	上流Pt/シリカ+モノリスフィルタ	2.1	3.5

触媒成分：(Pt 2g + Rh 0.1g) / 1Lモノリス

【0035】表2に示した結果より、本発明の触媒は、300°Cを下回る温度でも、非常に高いNO₂分解性能を示すことが分かる。一方、γ-アルミナ担体上にPtとBaが共存する比較例1では、本発明の触媒を若干下回るNO₂分解性能している。また、比較例2の触媒は、NO₂分解性能は殆ど皆無である。この理由は、モノリスフィルタに触媒が担持されていない構造のためと考えられる。

【0036】-パティキュレートの酸化速度の比較-

上記の実施例1～2と比較例1～2の触媒についてパティキュレートの酸化速度を、ディーゼルエンジンの排気

ガスを用いて測定した。運転条件はリーン（空燃比=3.0）の連続条件とし、パティキュレートを含む下記の排気ガスを触媒を担持したパティキュレートフィルタに導き、フィルタの圧力損失が平衡になる条件のパティキュレート供給速度よりパティキュレートの燃焼速度を求めた。その結果を表3に示す。

ガス組成：NO 250 ppm + SO₂ 1 ppm + H₂O 5% + CO₂ 6% + O₂ 6%（残余：窒素）

【0037】

【表3】

表3. パティキュレート(PM)の燃焼速度の比較

触媒	NO ₂ 酸化触媒	NO ₂ 分解触媒	PM燃焼速度(mg/sec/L)	
			200°C	250°C
実施例1	Pt/WO ₃ /ZrO ₂	Pt/Ba/γ-アルミナ	0.04	0.12
実施例2	Pt/WO ₃ /ZrO ₂	Fe/γ-アルミナ	0.04	0.11
比較例1	Pt/Ba/γ-アルミナ	0.012	0.05	
比較例2	上流Pt/シリカ+モノリスフィルタ	0.002	0.006	

触媒成分：(Pt 2g + Rh 0.1g) / 1Lモノリス

【0038】表3に示した結果より、本発明の触媒は、比較例1の触媒よりも顕著にパティキュレート酸化速度が高く、NO酸化触媒とNO₂分解触媒が共存する本発明の触媒のパティキュレート酸化に及ぼす効果は明らかである。また、比較例1の触媒は、表2に示すようにN

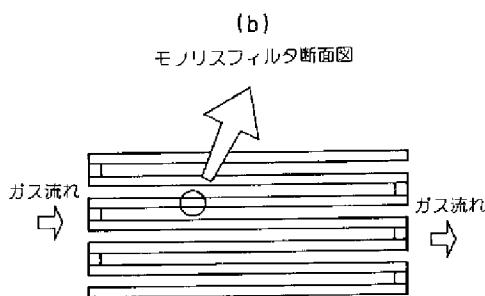
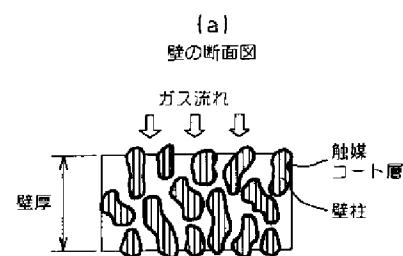
O₂分解性能は高いが、パティキュレート酸化速度は本発明の触媒に対して低い。このことは、表1に示したNO酸化能力が、低温における活性酸素生成の1つの因子となっており、パティキュレートの酸化にとって重要であることを示していると考えられる。また、比較例2

は、極めて低い酸化速度を呈しているが、この理由は、単に上流側から NO_2 を供給しても、 NO_2 分解触媒が存在しないことから活性酸素が放出されず、 NO_2 とパティキュレートの反応性によってのみ酸化が進行しているためと考えられる。本発明では、 NO の酸化と NO_2 の分解が触媒内で繰り返し進行することにより、低温で多量の活性酸素が生成されるため、パティキュレートの酸化速度が著じるしく向上したものと考えられる。

【0039】

【図1】

図1 モノリスフィルタの模式図



【図2】

コート層内部の模式図

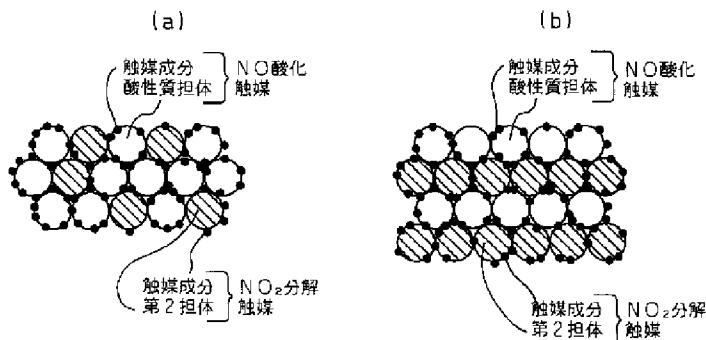


図2

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
F 0 1 N 3/24		B 0 1 J 23/64	1 0 3 A
3/28	3 0 1	B 0 1 D 53/36	1 0 4 A
			1 0 4 B

F ターム(参考) 3G090 AA03 BA01
3G091 AA18 AB02 AB05 AB13 BA01
BA13 BA14 GB01W GB02W
GB03W GB05W GB06W GB07W
GB10X GB17X HA14
4D048 AA06 AA14 AA18 BA03X
BA03Y BA06X BA06Y BA07Y
BA08X BA08Y BA11X BA11Y
BA22Y BA27X BA27Y BA30X
BA30Y BA31Y BA32Y BA33Y
BA34Y BA41X BA41Y CC32
CC38 CC41 CD05
4G069 AA03 BA01A BA02A BA03A
BA04A BA05A BA07A BB02A
BB02B BB04A BB04B BB06A
BC01A BC08A BC16A BC26A
BC29A BC33A BC50A BC60A
BC60B BC66B BC70A BC71A
BC72A BC74A BC75A BC75B
BD05A CA03 CA07 CA10
CA13 CA15 CA18 DA06 EA19